

747494

發明專利說明書

200305889

(填寫本案件時請先行詳閱申請書後之申請須知，作※記號部分請勿填寫)

※申請案號：92100697 ※IPC分類：H01B1/00
※申請日期：92年01月14日

壹、發明名稱：

(中文) 具鋰離子傳導性之硫化物玻璃及玻璃陶瓷之製造方法以
及使用玻璃陶瓷之全固體型電池

(英文) リチウムイオン伝導性硫化物ガラス及
びガラスセラミックスの製造方法並びに該
ガラスセラミックスを用いた全固体型電池

貳、發明人(共 2 人)

發明人 1

姓 名：(中文) 秋葉巖
(英文) Akiba, Iwao
住居所地址：(中文) 日本國山口縣德山市新宮町一一一
(英文) 1-1, Shingu-cho, Tokuyama-shi, Yamagu
chi, Japan

參、申請人(共 2 人)

申請人 1

姓名或名稱：(中文) 出光石油化學股份有限公司
(英文) Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.
住居所地址：(中文) 日本國東京都墨田區橫網一丁目六一一
(或營業所) (英文) 6-1, Yokoami 1-chome, Sumida-ku, Tokyo,
Japan
國 籍：(中文) 日本 (英文) JAPAN
代 表 人：(中文) 1.富永一途
(英文) 1.Tominaga, Kazuto

200305889

747494

說明書發明人續頁

發明人 2

姓 名：(中文) 辰巳砂昌弘
(英文) Tatsumisago, Masahiro
住居所地址：(中文) 日本國大阪府堺市大美野一二八一一六
(英文) 128-16, Omino, Sakai-shi, Osaka, Japan

200305889

747494

說明書申請人續頁

申請人 2

姓名或名稱：(中文) 辰巳砂昌弘
(英文) Tatsumisago, Masahiro
住居所地址：(中文) 日本國大阪府堺市大美野一二八一一六
(英文) 128-16, Omino, Sakai-shi, Osaka, Japan
國 籍：(中文) 日本 (英文) JAPAN
代 表 人：(中文) _____
(英文) _____

200305889

肆、中文發明摘要

發明之名稱：具鋰離子傳導性之硫化物玻璃及玻璃陶瓷之製造方法以及使用玻璃陶瓷之全固體型電池

本發明係提供一種具鋰離子傳導性之硫化物玻璃及玻璃陶瓷之製造時，以構成該具鋰離子傳導性硫化物玻璃及玻璃陶瓷之金屬鋰、單體硫及單體磷做為原料、藉由機械研磨後進行玻璃及玻璃陶瓷化後，製造具鋰離子傳導性之硫化物玻璃及玻璃陶瓷者。

由於取得容易，且價廉之原料，因此，可藉由簡易方法於室溫下製造高導電度之具鋰離子傳導性之硫化物玻璃及玻璃陶瓷者。

伍、英文發明摘要

發明之名稱：

200305889

- 陸、 (一)、本案指定代表圖為：第 1 圖
(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

柒、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

200305889

747494

捌、聲明事項

■主張專利法第二十四條第一項優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；日期；案號 順序註記】

1.日本 ; 2002/01/15 ; 2002-005855

200305889

(1)

玖、發明說明**【發明所屬之技術領域】**

本發明係有關，具鋰離子傳導性硫化物玻璃及玻璃陶瓷之製造方法及該玻璃及玻璃陶瓷做為固體電解質使用之全固體型電池。

【先前技術】

先行技術中，具鋰離子傳導性硫化物玻璃及玻璃陶瓷為可做為全固體型鋰二次電池之電解質之利用乃公知者。

此硫化物玻璃及玻璃陶瓷係混合玻璃形成劑之 SiS_2 、五硫化磷 (P_2S_5) 及 B_2S_3 等與玻璃修飾劑之硫化鋰 (Li_2S) 後加熱熔融之後，藉由急冷取得 (特開平 9-283156 號公報)。

又，本發明者揭示，此硫化物玻璃及玻璃陶瓷於室溫下使硫化物結晶藉由機械研磨後取得者 (特開平 11-134937 號公報)。

惟，此等方法中係利用玻璃形成劑之 SiS_2 、五硫化磷及 B_2S_3 等與玻璃修飾劑之硫化鋰者，而，此等硫化物工業上幾乎未生產。

特開平 9-283156 號公報中被提出做為硫化鋰之製造法者，於 $130^\circ\text{C} \sim 445^\circ\text{C}$ 之高溫下使 LiOH 與硫化氫進行反應之方法及做為 SiS_2 之製造者，於熔融硫中添加矽粉末、攪拌後分散於硫後，此矽粉末分散之硫經減壓後於反應器內進行加熱之方法。

200305889

(2)

惟，此方法其原料及生成物之使用及反應操作均極為煩雜，並不適於工業生產之方法。

又，五硫化磷係使硫於反應器中進行加熱熔融，緩緩加入黃磷，藉由蒸餾、冷卻粉碎之後，於工業中被生產之，惟，生成物為四硫化磷（ P_4S_3 ）與五硫化磷之混合物者，甚至，五硫化磷吸附空氣中水份，產生硫化氫於使用時極為煩雜且危險等問題產生。

本發明者針對以更易取得，且價廉之原料做為啓始物質之具鋰離子傳導性硫化物玻璃及玻璃陶瓷之製造方法進行研討。

特開平 11-134937 號公報中揭示以金屬鋰（Li）或硫化鋰與單體矽（Si）及單體硫（S）做為啓始原料者，藉由機械研磨後取得具鋰離子傳導性玻璃者。

惟，相較於此硫化物玻璃以硫化鋰與 SiS_2 做為原料時，其機械研磨之時間變長，所取得硫化物玻璃之導電度亦低之問題點產生。

本發明者持續以製造更高導電度之硫化物玻璃及玻璃陶瓷之製造為目的進行研討後，發現以硫化鋰及五硫化磷做為主成份之硫化物玻璃及玻璃陶瓷顯示高度鋰離子傳導性者（特開 2001-250580 號公報）。

又，硫化鋰與五硫化磷藉由機械研磨後取得之硫化物以玻璃轉移溫度以上進行煅燒處理後，室溫下亦出現導電度提昇者（Chemistry Letters 2001）。

更使做為更易取得原料之單體磷（P）與單體硫之機

200305889

(3)

械研磨者中加入金屬鋰後，更藉由機械研磨後，亦發現可取得室溫下之導電度為 $10^{-5}\text{S}/\text{cm}$ 級之硫化物玻璃者（辰巳砂等：日本化學會2001年春季大會演講主旨集2E341）。

【發明內容】

〔發明開示〕

本發明者更針對簡便且易於取得之製造方法進行研討，精密研討之結果發現，以金屬鋰或硫化鋰與單體硫及單體磷做為原料，藉由機械研磨後取得硫化物，而，與以硫化鋰與五硫化磷做為原料後，藉由機械研磨取得之硫化物陶瓷具相同性者，進而完成本發明。

更且，本發明取得之硫化物與以硫化鋰與五硫化磷做為原料之硫化物為相同者，以玻璃轉移溫度以上進行暫時煅燒處理後，亦出現提昇室溫下之導電度為 $10^{-4}\text{S}/\text{cm}$ 以上者。

亦即，本發明係提供

1. 製造具鋰離子傳導性硫化物玻璃及玻璃陶瓷時，以構成該鋰離子傳導性硫化物玻璃之金屬鋰、單體硫及單體磷做為原料者，藉由機械研磨進行玻璃化者為其特徵之具鋰離子傳導性硫化物玻璃及玻璃陶瓷之製造方法，

2. 以含有1種以上選自金屬銻、金屬鋁、金屬鐵、金屬鋅、單體矽及單體硼之元素做為該單體元素者為其特徵之該1所載具鋰離子傳導性硫化物玻璃及玻璃陶瓷之製造方法，

200305889

(4)

3. 以硫化鋰取代該金屬鋰之一部份或全部為其特徵之該1所載之具鋰離子傳導性硫化物玻璃及玻璃陶瓷之製造方法，

4. 該機械研磨後玻璃化之鋰離子傳導性硫化物玻璃於玻璃轉移溫度以上進行煅燒者為其特徵之該1所載具鋰離子傳導性硫化物玻璃陶瓷之製造方法。

5. 於150℃以上進行煅燒者為其特徵之該1所載具鋰離子傳導性硫化物玻璃陶瓷之製造方法，

6. 於真空下或惰性氣體存在下進行該煅燒者為其特徵之該4所載之具鋰離子傳導性硫化物玻璃陶瓷之製造方法，

7. 該硫化物玻璃及玻璃陶瓷之分解電壓至少為3V以上者為其特徵之該1所載具鋰離子傳導性硫化物玻璃及玻璃陶瓷之製造方法及

8. 以該1所載之方法所製造之鋰離子傳導性硫化物玻璃及玻璃陶瓷做為固體電解質使用者為其特徵之全固體電池者。

[發明實施之最佳形態]

以下，針對本發明進行詳細說明。

做為單體元素者可以金屬鋰、單體硫及單體磷做為原料使用。

金屬鋰、單體硫及單體磷只要於工業上被生產、販賣者即可，無特別限定均可使用之。

200305889

(5)

另外，單體硫可直接以製油所等所生產之熔融硫者使用之。

又，部份或全部金屬鋰可以硫化鋰取代之。

硫化鋰之製造方法並未特別限定，只要工業上可取得者即可。

金屬鋰、單體硫及單體磷之混合比例並未特別限定，一般莫耳比為單體磷1時，金屬鋰為1.5~9.5、單體硫為3~7.5為特別理想者。

以硫化鋰取代金屬鋰之使用時該混合比例亦未特別限定，一般莫耳比為硫化鋰1時，單體硫為0.5~3.5、單體磷為0.2~1.5為特別理想者。

更且，金屬鎢（Ge）、金屬鋁（Al）、金屬鐵（Fe）、金屬鋅（Zn）、單體矽（Si）及單體硼（B）亦與單體硫進行機械研磨後，產生非晶質或結晶性硫化物（辰巳砂等：日本化學會2001年春季大會演講主旨集2E341），因此，可使部份該鋰離子傳導性硫化物陶瓷原料與此等取代之。

本發明中，為使原料進行玻璃及陶瓷化，可利用機械研磨者。

藉由機械研磨後於室溫附近可合成玻璃，因此，不引起原料之熱分解，可有效取得裝置組成之玻璃者。

又，機械研磨中，合成玻璃及玻璃陶瓷之同時，可使玻璃及玻璃陶瓷呈微粉末化亦為其優點。

本發明方法中，使離子傳導性硫化物玻璃及陶瓷進行

200305889

(6)

微粉末化時，無須改為粉碎、切削者。

該微粉末化玻璃及陶瓷可直接或做成顆粒加壓成型者裝入全固體型電池中，做為固體電解質使用者。

本發明方法可使做為電池用固體電解質之離子傳導性硫化物玻璃陶瓷之製造步驟簡略化，亦可降低成本。

更，藉由機械研磨可生成具有微粉末均勻粒子尺寸之離子傳導性硫化物玻璃陶瓷者。

將此玻璃陶瓷做為固體電解質使用後，可以使正極與負極相互接觸界面之增加與密合性之提昇。

反應係於惰性氣體（氮氣、氬氣等）氣氛下進行者。

機械研磨可利用各種形式，又以行星型球磨器之使用為特別理想者。

行星型球磨器其壺自轉迴轉之同時，台盤公轉迴轉後，可有效產生極高的撞擊能。

機械研磨之迴轉速度及迴轉時間並未特別限定，一般迴轉速度愈快，則硫化物玻璃之生成速度愈快，迴轉時間愈長，則往硫化物陶瓷之原料轉化率愈高。

藉由機械研磨取得之硫化物玻璃以玻璃轉移溫度以上，較佳者為150~500℃下進行煅燒後，可提昇室溫（25℃）之導電度者。

進行煅燒處理之硫化物玻璃陶瓷形狀並未特別限定，一般直接呈粉末狀、或呈顆粒狀進行加壓成型者均可。

煅燒處理係於惰性氣體（氮氣、氬氣等）存在下、或真空下進行者宜。

200305889

(7)

煅燒處理時之昇溫速度、降溫速度及煅燒時間並未特別限定。

以下，藉由實施例更進行本發明詳細之說明，惟，本發明未限定於此。

【實施方式】

〔實施例1〕

以硫化鋰結晶、單體硫及單體磷做為原料使用之。於填充氮之乾盒中以莫耳比1／1.25／0.5之比例秤取此等粉末後，於使用行星型球磨器之鋁製壺中同時投入鋁製之球。

於填充氮氣之狀態下將壺完全密封。

將此壺裝置於行星型球磨器後，初期為充份混合原料之目的下，於數分鐘、低速迴轉（迴轉速度：85rpm）進行研磨。

隨後，緩緩增加迴轉數，於370rpm下進行機械研磨20小時。

進行取得粉末試料之X線折射結果其硫化鋰（ Li_2S ）及單體硫（ S ）之頂點完全消失，確定完全進行玻璃化者。

將此粉末試料於惰性氣體（氮）氣氛下以3700kg/cm²之加壓下呈顆粒狀成型後，進行塗佈做為電極之炭漿後，藉由交流二端子法進行導電度之測定後，室溫（25℃）之導電度為 $2.3 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 者。

200305889

(8)

〔實施例2〕

以金屬鋰與單體硫及單體磷做為原料使用之。

於填充氮氣之乾盒中以莫耳比4／4.5／1之比例秤取金屬鋰之小片、單體硫及單體磷之粉末。之後，與實施例同法進行機械研磨。

為使用金屬鋰片，初期階段迴轉速度比實施例1更緩慢，緩緩轉換為高速迴轉，於370rpm下進行機械研磨40小時。

進行取得粉末試料之X線折射結果、單體硫（S）之頂點完全消失，確定其玻璃化完全進行者。

此試料粉末呈顆粒狀進行加壓成型後，與實施例1同法測定導電度後，室溫（25℃）之導電度為 $1.2 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 者。

亦即，以構成易於取得之鋰離子傳導性硫化物玻璃及玻璃陶瓷之單位元素（Li、S及P）做為起始原料後確定可取得具鋰離子傳導性硫化物玻璃及玻璃陶瓷者。

〔實施例3〕

於惰性氣體（氮）存在下，230℃下進行煅燒處理實施例1取得之粉末試料。

冷卻後，與實施例1同法測定導電度後，提昇室溫（24℃）下之導電度為 $4.1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 。

煅燒處理前後之粉末試料X線折射圖案如同圖1所示。

200305889

(9)

進行煅燒處理後，確定產生 Li_7PS_6 、 Li_3PS_4 等之硫化物結晶。

[實施例 4]

將實施例 3 取得之顆粒狀硫化物玻璃陶瓷用於固體電解質製成全固體型鋰二次電池。

做為正極者出現超出 4V 電位之鈷酸鋰、負極使用鈦金屬。

以電流密度 $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 進行測定定電流放電後，可進行充放電。

又，證明充放電效率亦為 100%、顯示良好之循環特性者。

[比較例 1]

以硫化鋰結晶、單體硫及單體矽做為原料使用之。

於填充氮氣之乾壺中、莫耳比 1 / 1.33 / 0.67 之比例秤取此等粉末，投入行星型球磨器所使用之鋁製壺。

於填充氮氣狀態下，使壺完全密封後，與實施例 1 同法進行機械研磨 50 小時。

進行取得粉末試料之 X 線折射結果，被檢出硫化鋰 (Li_2S)、單體硫 (S) 及單體矽 (Si) 之頂點。

此粉末試料呈顆粒狀加壓成型後，進行塗佈做為電極之炭漿，與實施例 1 同法進行導電度之測定後，室溫 (25°C) 之導電度為 $3.2 \times 10^{-6} \text{S}/\text{cm}$ 之極低值者。

200305889

(10)

此理由係因此系之反應極為緩慢、未完全反應所致者。

〔比較例2〕

以金屬鋰、單體硫及單體矽做為原料使用之。

於填充氮氣之乾盒中，以所定莫耳比秤取金屬鋰之小片、單體硫及單體矽粉末。

之後，與實施例1同法進行機械研磨。

由於使用金屬鋰片，初期階段迴轉速度較實施例1遲緩，緩緩轉換成高速迴轉。

進行取得粉末試料之X線折射結果，被檢出單體硫（S）之頂點，證明玻璃化極為遲緩者。

【產業上可利用性】

本發明係以易於取得，且，價廉之原料做為啓始物質者，可以簡便方法、製造室溫之導電度高的具鋰離子傳導性硫化物玻璃及陶瓷者。

【圖面之簡單說明】

圖1係代表煅燒處理前後之粉末試料X線折射圖形之圖者。

200305889

(1)

拾、申請專利範圍

1.一種具鋰離子傳導性硫化物玻璃及玻璃陶瓷之製造方法，其特徵係於製造具鋰離子傳導性硫化物玻璃及玻璃陶瓷時，以構成該具鋰離子傳導性硫化物玻璃及玻璃陶瓷之金屬鋰、單體硫及單體磷做為原料後，藉由機械研磨後進行玻璃及玻璃陶瓷化者。

2.如申請專利範圍第1項之具鋰離子傳導性硫化物玻璃及玻璃陶瓷之製造方法，其中更含有一種以上選自金屬銻、金屬鋁、金屬鐵、金屬鋅、單體矽及單體硼之元素做為該單體元素者。

3.如申請專利範圍第1項之具鋰離子傳導性硫化物玻璃及玻璃陶瓷之製造方法，其中該方法係以硫化鋰取代部份或全部該金屬鋰者。

4.如申請專利範圍第1項之具鋰離子傳導性硫化物玻璃及玻璃陶瓷之製造方法，其中該方法係使藉由該機械研磨之玻璃化鋰離子傳導性硫化物玻璃以玻璃轉移溫度以上進行煅燒者。

5.如申請專利範圍第1項之具鋰離子傳導性硫化物玻璃及玻璃陶瓷之製造方法，其中該方法係於150℃以上進行煅燒者。

6.如申請專利範圍第4項之具鋰離子傳導性硫化物玻璃及玻璃陶瓷之製造方法，其中該方法係於真空下或惰性氣體之存在下進行煅燒者。

7.如申請專利範圍第1項之具鋰離子傳導性硫化物玻

200305889

(2)

璃及玻璃陶瓷之製造方法，其中該硫化物玻璃及玻璃陶瓷之分解電壓至少為3V以上者。

8.一種全固體型電池，其特徵係以如申請專利範圍第1項之方法所製造之具鋰離子傳導性硫化物玻璃及玻璃陶瓷做為固體電解質之使用者。

200305889

747494

1 / 1

第1圖

